



Abstract of JP 51-019858B

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
AN 1974-16188V [09] WPIX <<LOGINID::20050106>>
TI Flameproofing poly(ethylene terephthalate) · using an organic phosphorus
cpd.
DC A23 E11 F01
PA (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD
CYC 1
PI JP----48090348 A 19731126 (197409)* <--
JP----76019858 B 19760621 (197629)
PRAI 1972JP-0022143 19720303; 1972JP-0040187 19720421
AN 1974-16188V [09] WPIX <<LOGINID::20050106>>
AB JP 48090348 A UPAB: 19930831
Poly(ethylene terephthalate) is mixed with (R1O)2P(:X)OR3OP(:X)(OR2)2
(where R1, R2 = monovalent aromatic groups, R3 = divalent aromatic groups,
and X=O or S).

⑤ Int. Cl²:

C 08 L 67/02
C 08 K 5/52//
D 01 F 6/92

⑤ 日本分類

25(1) D 32
25(1) A 261.4
42 D 12

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭51—19858

特 許 公 報

④ 公告 昭和51年(1976)6月21日

庁内整理番号 7365—48

発明の数 1

(全 7 頁)

1

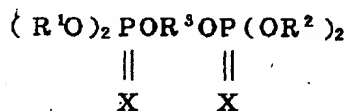
2

⑤ ポリエステル組成物

- ⑥ 特 願 昭 47—22143
⑦ 出 願 昭 47(1972)3月3日
公 開 昭 48—90348
⑧ 昭 48(1973)11月26日
- ⑨ 発 明 者 折戸 善一
名古屋市千種区赤坂町1の36
同 中川 修
名古屋市東区大幸町600
同 前川 勲
名古屋市千種区春里町2の6の1
同 広本 泰彦
名古屋市千種区希望ヶ丘1の1.3
同 内田 晃普
名古屋市守山区小幡字東島
3007
同 杉村 賢二
名古屋市千種区若水町2の20
- ⑩ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2の8
- ⑪ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

⑫ 特許請求の範囲

1 ポリエチレンテレフタレート为主体とするポリエステルに、一般式



(式中、R¹、R²は同一又は異なる1価の芳香族基、R³は2価の芳香族基、Xは酸素又は硫黄を示す)で表わされる化合物をリン含量で0.2～3.5wt%となるように配合してなるポリエステル組成物。

発明の詳細な説明

本発明は優れた難燃性の付与されたポリエステル組成物に関する。

従来ポリエチレンテレフタレート为主体とする
5 ポリエステルは繊維又はフィルム成型材料として有用な性質を有しており工業的に広く使用されている。

しかるにポリエステルは本質的に可燃性のポリマーであり、かかる欠点のため、その用途が制限
10 されている。

したがって、ポリエステルが本来有する優れた物理的、化学的性質を損うことなくポリエステルに難燃性を付与することが出来れば、産業資材、インテリア及び衣料等の用途に広く用いられるだけでなく防災の見地からも、まことに望ましいところである。

近年繊維製品の難燃化について種々検討が進められており、ポリエステルについても織物或いは編物などの段階で難燃性を付与する所謂後加工に
20 よるものい一部実用化されている。

しかしながら、この方法では一般に処理が煩雑であること、洗濯等の処理に対し耐久性の乏しいこと、十分な難燃性を得るために難燃化剤を多量に使用すると風合を著しく損うこと、またさらに
25 は難燃化剤が使用中人体に好ましくない影響を与えるおそれがあるなど種々の欠点を有している。

したがって、このような後加工による難燃化の有する欠点を改善するためにはポリマー或いは原料形成までの任意の段階で難燃性を付与すること
30 が好ましい。

一般に、ポリエステルの難燃化剤としては、ハロゲン化合物、リン及びハロゲン化リン化合物が有効であることが良く知られている。

例えばハロゲン化合物としては、テトラブロム(或いはテトラクロル)無水フタル酸或いはこれとエチレングリコールとの環状縮合物、テトラブロムビスフェノールA或いはこれと二塩基酸と

3

の縮合生成物、ヘキサブromベンゼン、ヘキサブromビフェニール等があり、リン系の化合物としてはトリブromプロピルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリスー(ブrom或いはトリブromフェニル)ホスフェート、トリスー(クロル或いはトリクロルフエニル)ホスフェートなどのリン酸のハロアルキル、ハロアリアルエステル類及び環状ホスホネート類などがある。

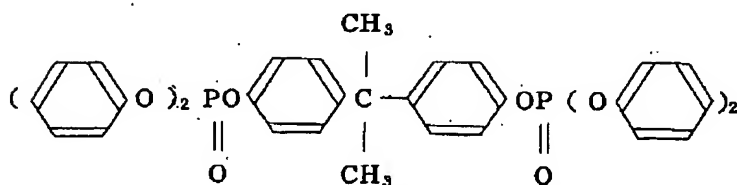
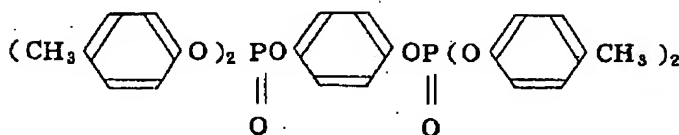
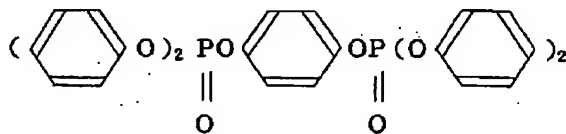
しかしながら、従来公知の難燃化剤は可燃性のポリエステルに難燃性を付与することのみを主眼としたものが多く難燃性に優れている反面、ポリエステルの着色或いは分解を惹起したり、或いはまた耐候性を著しく低下せしめるなど実用上の問題点を有している。

かかる上記欠点に鑑み、本発明者等は、一般にリン酸のアリアルエステル類が極めて難燃性に優れ、しかも耐熱性が比較的良好であることに着目して検討した結果、同一分子式中にリン原子を2個有し、しかも熱安定性にすぐれた芳香環を有するリン化合物が難燃性にすぐれると同時に耐熱性及び耐候性などの実用性能を満足するものであることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明はポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルに一般式



*



4

* (式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なる1価の芳香族基、 R^3 は2価の芳香族基、 X は酸素又は硫黄を示す)で表わされる化合物をリン含量で0.2～3.5wt%となるように配合してなるポリエステル組成物にあり、難燃性が極めて優れ、且つ従来公知の難燃化剤の欠点である耐熱性及び耐候性が著しく改善された工業的価値の高いポリエステルを得るものである。

本発明で用いられるポリエステルはポリエチレンテレフタレート、或いはこれに共重成分としてテレフタル酸やエチレングリコール以外のジカルボン酸、オキシカルボン酸、グリコール等を20モル%以下共重合したポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルであり、これら

のポリエステルは従来公知の製造法

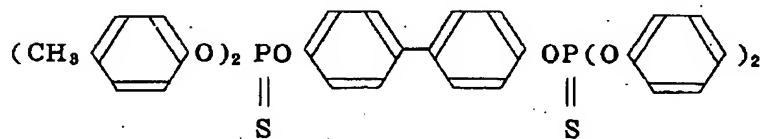
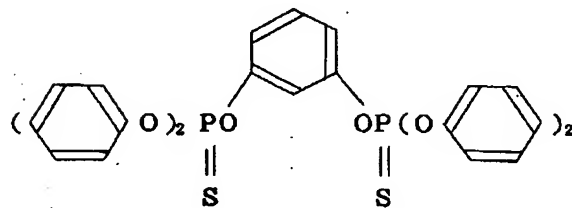
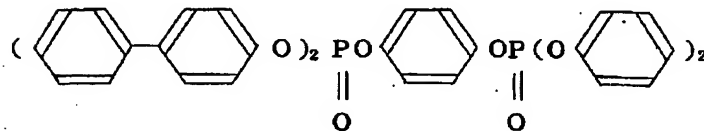
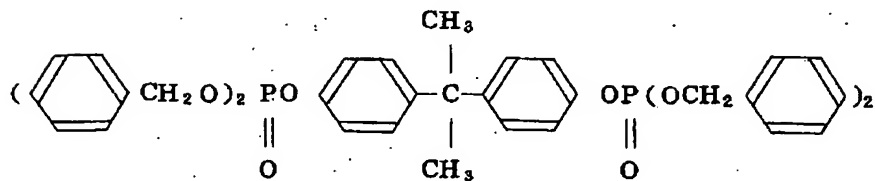
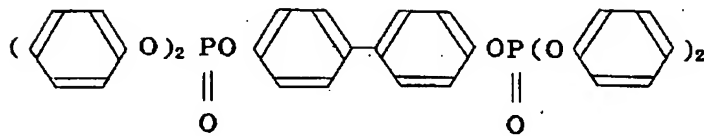
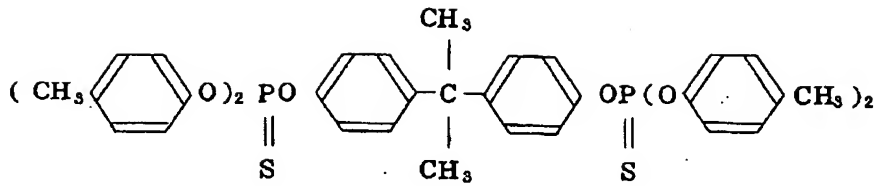
例えば、ジカルボン酸又はその低級アルキルエステルとグリコールとを、グリコールの沸点近くの温度でエステル化又はエステル交換し、次いで250℃以上減圧下で重縮合して得られる。

本発明において用いられる難燃化剤は、前記一般式で表わされるリン化合物であり、前記一般式中の R^1 、 R^2 は同一又は異なるフェニル、トルイル、キシリル、ベンジル、フェネチル基等の1価の芳香族基であり、 R^3 はヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、P・P'-ビフェノール等の2価の芳香族残基が挙げられる。

かかるリン化合物の具体例としては、

5

6



などが挙げられる。

かかるリン化合物はアリレンジオールとジアリールホスフォ(チオ)クロリドを無溶媒或いは有機溶媒中で反応させることにより比較的容易に且つ高収率で得られる。反応の際、反応を促進せしめるため第3級アミン類を触媒として用いることも可能である。

特に、本発明におけるリン化合物においては、前記一般式中の R^3 がハロゲン置換されていない2価の芳香族基であることが必須且つ重要な事柄

35 であり、更に加えて、 R^1 、 R^2 とも芳香環を有する基であることが、優れた耐熱性と、耐候性を与えることが判つた。

即ち、前記一般式中における R^3 がテトラクロルハイドロキノン、或いはテトラブロムビスフェノールA、或いはまたハロゲン化フェノール等の芳香族残基を有するリン化合物は、置換されたハロゲンに基因して熱安定性が著しく低下し、ポリエステル着色と分解を惹起し、殆んど実用に耐えないが、この点本発明のリン化合物は270℃

7

8

以上の高温でも着色が全くなく、しかもポリマーの性質劣化が認められず、十分な実用性を有する。

かかるリン化合物のポリエステルへの配合量はリン含量が0.2～3.5 wt%、特に好ましくは0.5～2.2 wt%となるよう配合するのが適当であり、0.2 wt%未満では十分な難燃性が得られず、また逆に3.5 wt%を越えると難燃化効果の著しい向上が認められないばかりか、かえつて、ポリマーの着色、重合度低下、或いは耐候性を低下させる傾向がある。

添加時期としては重合反応終了後重合釜へ直接添加し、紡糸するか或いは紡糸機中で混合し紡糸してもよい。また本難燃化剤を多量に含有した所謂マスターベレットの形で添加し紡糸してもよい。更にまた、一方の成分に本難燃化剤を混合して複合紡糸することも可能である。

また本発明のポリエステルには、ポリエステル製造の際に通常使用される従来公知の安定剤、螢光増白剤、顔料などは勿論のこと、更に難燃性を付与せしめるため従来公知の難燃化剤を併用して※20

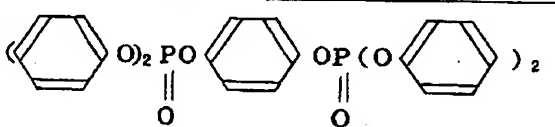
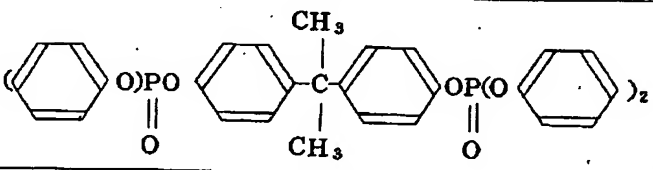
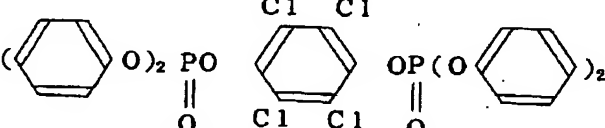
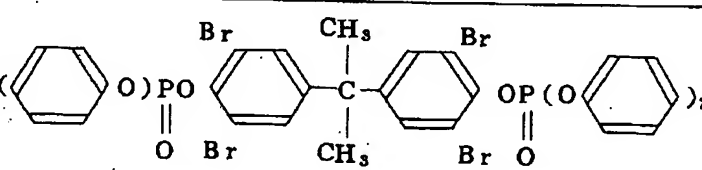
※も何等差支えない。

本発明のポリエステルは、ポリマー或いは原糸形成までの任意の段階で難燃化剤を配合するものであるため、後加工による従来の方法にくらべて繊維全体に均質に難燃性が付与されており、染色工程などの後処理による難燃化剤の脱落がない。

また本発明の難燃化剤を前記範囲内で使用するならば繊維とした場合でも風合が損なわれることがなく、しかも耐洗濯性にも優れるなど種々の利点がある。

特に本発明のポリエステル組成物の大きな特徴は、本発明の難燃化剤無配合のポリエチレンテレフタレートと何等遜色がない程度に耐熱性及び耐候性が極めて優れており、しかも重合度低下が全くないことであり、工業的価値が極めて高いものである。本発明におけるリン化合物(2)、(3)の耐熱性試験結果は次表の通りであり、比較としたリン化合物(4)、(5)と比べ非常に熱安定性に優れていることが判る。

表

| № | 難燃化剤 | 配合量 (wt%) | 耐熱試験後のポリマーの着色級数 | 得られたポリマーの固有粘度 |
|---|---|--------------------------|-----------------|---------------|
| 1 | 無配合 | — | 0.5 | 0.71 |
| 2 |  | 1.5 (リン含量 1.6 wt%) | 1.0 | 0.65 |
| 3 |  | 2.0 (リン含量 1.8) | 0.5 | 0.61 |
| 4 |  | 1.5 (リン含量 1.3) | 4.5 | 0.42 |
| 5 |  | 2.0 (リン含量 1.2) | 5.0 | 0.35 |

注(1) 耐熱試験条件；外温280℃×90分

N₂ 気流下

注(2) 着色級数；0級 無色

1 " 淡黄色

2 " 黄色

3 " 茶色

4 " 褐色

注(3) 固有粘度；フェノール-四塩化エタン25℃中での測定

以下実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。10時間反応せしめた。

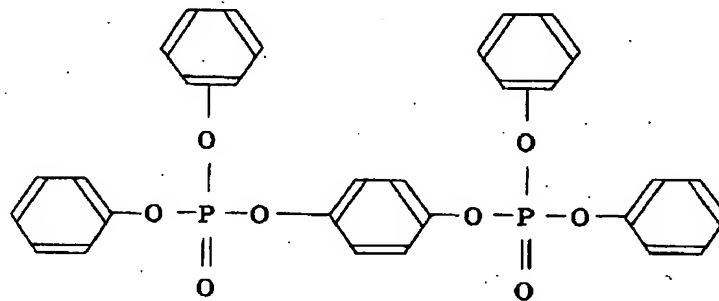
尚実施例中部とあるのは重量部の意味である。

反応終了後反応物を氷冷して沈澱物を析出させ、濾過し沈澱物を水洗した後、エタノールで再結晶させた。

実施例 1

ジフェニルクロロフオスフェート78部とヒドロキノン16部とを混合し、これを反応温度

得られた化合物は融点104~105℃の無色150~170℃にて窒素気流中で約9~10時間粉末で、赤外吸収スペクトル及び元素分析により



であることを確認した。

この化合物15部(リン含量2.2wt%)を、180℃で3時間乾燥した固有粘度0.71、融点256℃のポリエチレンテレフタレート80部と混合し、常法により紡糸し、しかるのち延伸した。30

本化合物無配合のポリエチレンテレフタレート繊維はマッチで点火すると試料の存在する限り、燃焼を続けるが、本発明組成物より得られた繊維を紐状にしてマッチで点火したところ着火しても火源を取去ると直ちに消え殆んど燃焼しなかつた。35

この繊維を用いてニードルパンチを施してフェルト状物を作り、酸素と窒素の混合ガス体雰囲気中で試料の下端に点火し、燃焼を持続する必要な酸素の最低濃度、すなわち最低酸素指数を測定した結果2.65であつた。

またフェードメーター2.00時間照射による耐光試験の結果、無配合のポリエチレンテレフタレート繊維と同様変色は認められなかつた。

尚最低酸素指数と難燃性との関係は次の通りで

ある。

| 最低酸素指数 | 難 燃 度 |
|--------|----------------------|
| 2.45以上 | 着火後、 を取去ると直ちに消火 |
| 2.3 | 着火後、 を取去ると少し燃えたのち消火 |
| 2.2 | 着火後、 を取去ると可成り燃えたのち消火 |
| 2.1以下 | 着火後、 を取去つても殆んど燃えつくす |

比較例 1

比較例1において用いたリン化合物を1部(リン含量0.1wt%)に減量し、ポリエチレンテレフタレートを99部とした他は実施例1と同様にして紡糸、延伸して繊維とした。

得られた繊維は紐状にしてマッチで点火したところ可成りよく燃えた。

また実施例1においてリン化合物を35部(リ

11

ン含量 3.8 wt %) に増量し、ポリエチレンテレフタレート を 65 部とした他は実施例 1 と同様に繊維とした。

得られた繊維は高度の難燃性を示したが、フェードメーター 200 時間照射による耐光試験の結果、黄色に着色し、しかも繊維間の融着が若干認められた。

比較例 2

実施例 1 において、実施例 1 のリン化合物の代わりにトリフェニルフォスヘートを 20 部 (リン含量 1.9 wt %) 使用したところ、得られた繊維は、比較的燃え難かつたが、フェードメーター 40 時間照射による耐光試験の結果可成り黄変が認められたうえ、繊維の融着がひどかつた。

比較例 3

実施例 1 において、実施例 1 のリン化合物の代

12



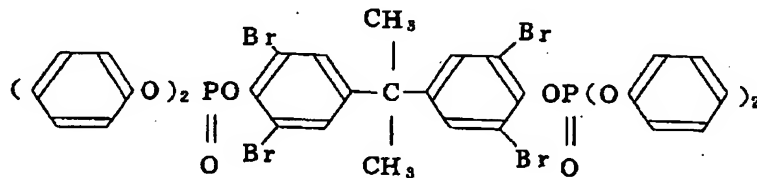
を 15 部 (リン含量 1.3 wt %) 用いたところ、紡糸途中からポリマーの着色と分解が起り、糸切れが多発して紡糸が困難であつた。

又得られた繊維は脆く、且つ黄色に着色した。念のため紐状にしてマツチで点火したところ殆んど燃えなかつたが 100 時間照射による耐光試験の結果、黄変が著しかつた。

比較例 4

実施例 1 において、実施例 1 のリン化合物の代

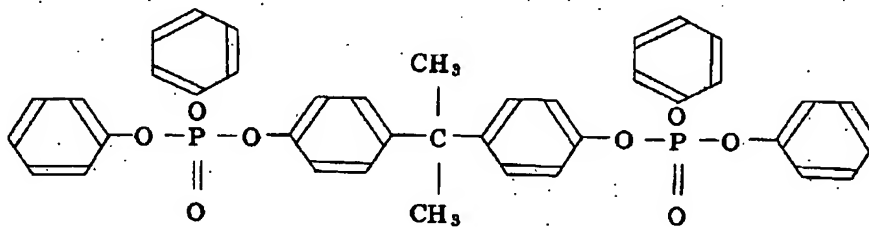
15



を 20 部 (リン含量 1.3 wt %) 用いたところ、* ジフェニルクロロフォスフェート 86 部とビスフェノール A 37 部とから実施例 1 と同様に反応させて次の化合物

実施例 2

*



を得た、この化合物は稍粘稠な液体であつた。

この化合物 20 部 (リン含量 1.8 wt %) と乾燥ポリエチレンテレフタレート 80 部とを混合し、常法により紡糸、延伸した。

得られた繊維を紐状にしてマツチで点火したところ着火しても火源を取去ると直ちに消火した。

この繊維を用いて実施例 1 と同様ニードルパンチを施してフェルト状物を作り、実施例 1 と同様垂直下部点火方式による最低酸素指数を測定した

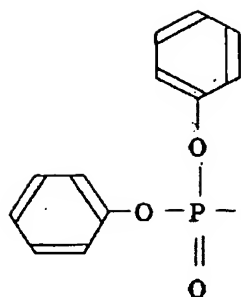
結果 25.5 であつた。

またフェードメーター 200 時間照射による耐光試験の結果、極く僅か黄変したのみで無配合のポリエチレンテレフタレート繊維と同様変色は見られなかつた。

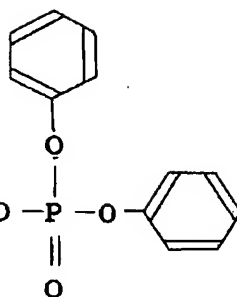
実施例 3

ジフェニルクロロフォスフェート 75 部とビスフェノール 26 部とから実施例 1 と同様に反応させて次の化合物

13



14



を得た。この化合物20部(リン含量1.9wt%)10※と乾燥ポリエチレンテレフタレート80部とを混合し、常法により紡糸、延伸した。

得られた繊維を紐状にしてマッチで点火したところ火源を取去ると直ちに消え殆んど燃えなかつた。

この繊維を用いて実施例1と同様ニードルパンチを施してフェルト状物を作り、最低酸素指数を測定した結果26.0であつた。

またフェードメーター200時間照射による耐光試験の結果無配合のポリエチレンテレフタレートと同様変色が認められなかつた。

実施例 4

実施例1において、実施例1のリン化合物の代りに次表のリン化合物を同量用い、その結果を表に示した。

尚、フェルト状物での最低酸素指数の測定及び耐光試験等はすべて実施例1と同様に行なつた。

| 難燃化剤 | 配合量 (リン含量 (wt%)) | 難燃性 (最低酸素 指数) | 耐光試験結果 | 紡糸延伸状態 |
|------|------------------------|---------------------|--------|--------|
| | 2.0 | 26.0 | 黄変なし | 問題なかつた |
| | 1.7 | 24.5 | 極く僅か黄変 | 同上 |
| | 1.7 | 25.0 | 黄変なし | 同上 |
| | 2.0 | 26.5 | 同上 | 同上 |
| | 1.6 | 24.5 | 極く僅か黄変 | 同上 |